

3/3 (1/1 EAU) - (C) EAU / UFC
PN - JP62158898 A 19870714
AP - JP19850299239 19851228
PA - KAWASAKI STEEL CORP
IN - SONE YUJI; others: 03
I - C25D11/34 ; C25D11/38
TI - MANUFACTURE OF COLORED STAINLESS STEEL STOCK
AB -

PURPOSE: To manufacture the titled stock having colored layer of various color tones and superior resistances for wear and corrosion, by electrolytically treating stainless steel stock for construction in electrolyte having a specified compsn. while combining AC current and pulse current electrolyses.

- CONSTITUTION: Stainless steel stock for construction is electrolytically treated in various electrolytes to improve resistances for wear and corrosion and to form colored layer having various color tones. As electrolyte, aq. soln. contg. hexavalent Cr compd. and sulfuric acid, liquid obtd. by adding permanganate to aq. sulfuric acid, aq. soln. contg. hydroxide of alkali metal or alkali earth metal, or that further incorporated with MnO₂, aq. soln. contg. hexavalent Mo compd. and Cr compd. and sulfuric acid, aq. soln. contg. pentavalent V compd. and sulfuric acid, are used. As electrolytic treatment, opposed pole of stainless steel is used, and AC electrolytic treatment with respectively specified anode, cathode current densities and <=100Hz frequency and the treatment by pulse current of 0.01-0.1ms electricity conduction time per one pulse are combined.

GR - C466
ABV - 011398
ABD - 19871225

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-158898

⑫ Int. Cl.

C 25 D 11/34
11/38

識別記号

3 0 1
3 0 2

庁内整理番号

7141-4K
7141-4K

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 着色ステンレス鋼材の製造方法

⑮ 特 願 昭60-299239

⑯ 出 願 昭60(1985)12月28日

⑰ 発 明 者 曾 根 雄 二 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ⑱ 発 明 者 和 田 佳 代 子 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ⑲ 発 明 者 成 谷 哲 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ⑳ 発 明 者 鈴 木 重 治 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ㉑ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

着色ステンレス鋼材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 複数の価数をとる金属を含むイオンを含む着色電解液中で、ステンレス鋼材に交番電流電解とパルス電流電解とを組合せて施して着色することを特徴とする着色ステンレス鋼材の製造方法。

(2) 前記着色電解液が、6価クロムとして0.5 mol/l以上のクロム化合物と1 mol/l以上の硫酸を含む混合水溶液であり、

前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01~3.0A/dm²、陰極電流密度0.01~5.0A/dm²、繰返し数100Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

(3) 前記着色電解液が30~75wt%硫酸水溶

液に過マンガン酸塩をMnO₄として、0.5~1.5 wt%添加して反応させた溶液であり、

前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01~0.1A/dm²、陰極電流密度0.01~0.1A/dm²、繰返し数10Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

(4) 前記着色電解液が、1~10wt%の過マンガン酸塩と30~50wt%のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の混合水溶液であり、前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01~0.5A/dm²、陰極電流密度0.01~0.5A/dm²、繰返し数100Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

(5) 前記着色電解液が1~10wt%の過マンガン酸塩と30~50wt%のアルカリ金属あるいは

アルカリ土類金属の水酸化物および1~5wt%の二酸化マンガンの混合水溶液であり、前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01~0.5A/dm²、陰極電流密度0.01~0.5A/dm²、繰返し数5Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

(6) 前記着色電解液が6価モリブデンとして、0.5~2mol/Lのモリブデン化合物と、1~5mol/Lの硫酸と、6価クロムとして、0.5~2mol/Lのクロム化合物とを含む混合水溶液であり、前記交番電流電解が陽極電流密度0.01~0.5A/dm²、陰極電流密度0.01~0.5A/dm²、繰返し数10Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

あることから、ステンレス鋼の基本的性質としての耐食性の他に多様な色調が望み通り得られること、色調の統一性、即ち、色ムラの無いこと、耐摩耗性の良いことが求められる。

このような要求に対して以下のような従来技術がある。

1) ステンレス鋼材に多様な色調を付与する方法として従来より主に硫酸+クロム酸の混合液を用いたいわゆるINCO法が知られている(特開昭52-32621、特公昭52-25817、特公昭53-31817)。この方法は「着色」工程と「硬膜」工程の2工程からなるもので各々独立の溶液組成・温度・処理条件で当該工程を行うもので、製品としてはパッチ式で生産した単板が主なものである。

2) ところが、クロム酸と硫酸を含む水溶液中にステンレス鋼を浸漬すると、表面にクロム酸化物からなる多孔性の着色皮膜を生成する。しかし、この皮膜は多孔性ゆえ耐食性に劣る。従って、これを克服するため着色皮膜を硬化する方法として

(7) 前記着色電解液が、6価バナジウムとして、0.5~1.5mol/Lのバナジウム化合物と、5~10mol/Lの硫酸とを含む混合水溶液であり、前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01~0.2A/dm²、陰極電流密度0.01~0.2A/dm²、繰返し数10Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

(8) 前記交番電流電解が交番電流電解槽の対極にステンレス鋼材を用いて行われるものである特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の着色ステンレス鋼材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は、建材用を主要な用途とする色ムラの少ない耐摩耗性および耐食性に優れた着色ステンレス鋼材の製造方法に関するものである。

<先行技術とその問題点>

着色ステンレス鋼材の主要な用途は、建材用で

特公昭53-31817号、特公昭56-24040号に開示されているように、クロム酸と着色液に比し、はるかに低濃度の硫酸とを含む水溶液中で前記の方法で着色したステンレス鋼板を陰極として電解を行い、表面に金属クロムを電析することにより硬化する方法が知られている。

このINCO法は、「着色」工程と「硬膜」工程の2工程から成るもので、各々独立の溶液組成・温度・処理条件で、当該工程を行うものであり、主としてパッチ方式で単板の着色ステンレス鋼材の製造に用いられている。

着色ステンレス鋼材を安価に提供するには、工程の省略化と単板処理に依らない連続ライン化が必要となる。即ち、「着色」、「硬膜」という2工程では、この間に水洗・乾燥という操作をしないと連続ライン化できない。また単板処理の場合でも「着色液」、「硬膜液」の2液を必要とする。ここから、「着色」、「硬膜」を1液1工程で行い得れば、工程が簡略化でき、連続ラインでの着色ステンレス鋼の製造が工業上可能とな

る。

さらにINCO法等の「着色」、「硬膜」という2工程による方法では、前述のように連続化のためにはこの間で水洗・乾燥という操作が不可欠であり、「硬膜」工程において着色時の色調が変化するため、その前の「着色」工程において最終的な決った色調を得るためには、予めこの色調変化を見込んだ処理を行うという煩雑な操作を要すること及び「着色」処理において主に利用されている浸漬法では、被着色物の端面において色ムラが不可避的に生ずるという問題がある。

3) また、このような硫酸+クロム酸を用いると、公害的見地から溶液の処理に経費がかかることから、6価クロムを用いない着色液として硫酸+過マンガン酸塩に浸漬着色する方法が知られている(特公昭51-40861)。これは硫酸水溶液に過マンガン酸塩を添加し酸素ガスの発生が止むまで反応させた溶液にステンレス鋼を90~110℃の温度範囲で浸漬し、ブロンズ、黒褐色、黒色等の着色皮膜を形成せしめる方法である。

で自然浸漬着色する場合、90~130℃と非常に高温で行うため溶液の温度変化が激しく溶液管理が難しい。また高温処理のため色ムラも生じやすいという問題点がある。この色ムラになりやすいという欠点は、建材用、遊具用など全ての用途において致命的なものであり、この点を解決しない、工業的生産はできない。

4) このため本出願人は、すでに特願昭59-260497号、特願昭59-247542号、特願昭60-200821号、特願昭60-200822号、特願昭60-200823号、特願昭60-200824号、特願昭60-200825号および特願昭60-244783号等を出願し、クロム酸、過マンガン酸、モリブデン酸、バナジウム酸水溶液等の複数の価数をとる金属等のイオンを含む着色電解液中で、ステンレス鋼材に交番電流電解を施して着色するステンレス鋼材の製造方法を開示している。

これらの方法によれば、1被1工程で多彩な色調を持ち、色ムラのない耐摩耗性の改善された着

色の溶液以外にも様々な着色液が開発されており、その中の1つとして水酸化ナトリウム(またはカリウム)+過マンガン酸カリウム(またはナトリウム)の熱溶液に自然浸漬着色する方法が知られている(特公昭54-30970)。

硫酸と過マンガン酸塩の混合水溶液で浸漬着色する場合、90~110℃という非常に高温で行うため、溶液の蒸発による濃度変化が大きいので溶液の管理が難しい。また蒸気がでるので作業者の安全衛生上問題があり、大規模な排気処理設備を施す必要が生じ、これがコストを上昇させる要因となる。

また、水酸化ナトリウムと過マンガン酸カリウム(またはナトリウム)により着色酸化させる方法は、過マンガン酸カリウム(またはナトリウム)だけでは酸化力が弱いため、酸化促進剤として水酸化ナトリウム(またはカリウム)を用いたもので、液温90~130℃、10~20分浸漬で黒染される。過マンガン酸カリウム(またはナトリウム)と水酸化ナトリウム(またはカリウム)

色ステンレス鋼材が得られるが、さらに着色皮膜を細粒化することができれば、良好な耐摩耗性と耐食性を合わせ持つ着色ステンレス鋼材が得られることから、さらにこれらの方法を改善する必要がある。

<発明の目的>

本発明は、上述した従来技術の問題点を解決しようとしてなされたものであり、その目的とするところは、着色ステンレス鋼材の耐摩耗性及び耐食性を著しく向上させるとともに、このような多彩な色調を持つ着色ステンレス鋼材を1被1工程で製造することができる着色ステンレス鋼材の製造方法を提供しようとするにある。

<発明の構成>

化学着色法による酸化皮膜は、電気化学的には着色電解液中で陽極電解を行うことにより得られる。また、硬膜処理は、着色とは逆に陰極電解を施すことにより、多孔質な酸化皮膜を強固にしている。本発明は、「着色」：陽極電解、「硬膜」：陰極電解という基本的認識を基にして、鋭意研

電を重ねた結果、交互に電流方向を変えて、電解を行う交番電流電解と、1方向の極めて短時間の通電を断続的に繰返すパルス電流電解を最適に組合せることにより1枚1工程で耐摩耗性と耐食性に優れた着色ステンレス鋼が製造されることを見出した。

本発明で用いる着色電解液は、硫酸濃度が高いものについては、従来は着色用のみに用いられてきたものであり、硬膜処理ができるとは知られていなかった。

また、クロム酸過マンガン酸、モリブデン酸、バナジウム酸等を用いて交番電流電解とパルス電流電解を組合わせて良好な着色・硬膜処理が可能であるということは、全く新しい発見である。

すなわち、本発明は、複数の値数をとる金属を含むイオンを含有する着色電解液中で、ステンレス鋼材に交番電流電解とパルス電流電解とを組合せて施して着色することを特徴とする着色ステンレス鋼材の製造方法を提供するものである。

ここで電解液およびその電解条件として以下の

法、

(3) 前記着色電解液が、1～10 wt%の過マンガン酸塩と30～50 wt%のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の混合水溶液であり、前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01～0.5A/dm²、陰極電流密度0.01～0.5A/dm²、繰返し数100Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01～0.1 msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法、

(4) 前記着色電解液が1～10 wt%の過マンガン酸塩と30～50 wt%のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物および1～5 wt%の二酸化マンガンの混合水溶液であり、前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01～0.5A/dm²、陰極電流密度0.01～0.5A/dm²、繰返し数5Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01～0.1 msで行われるものである特許請求の範囲

ようにするのが好ましい。

(1) 前記着色電解液が、6価クロムとして0.5 mol/l以上のクロム化合物と1 mol/l以上の硫酸を含む混合水溶液であり、

前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01～3.0A/dm²、陰極電流密度0.01～5.0A/dm²、繰返し数100Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01～0.1 msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法、

(2) 前記着色電解液が30～75 wt%硫酸水溶液に過マンガン酸塩をMnO₄⁻として、0.5～1.5 wt%添加して反応させた溶液であり、

前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01～0.1A/dm²、陰極電流密度0.01～0.1A/dm²、繰返し数10Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01～0.1 msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法、

前記着色電解液が、6価モリブデンとして、0.5～2 mol/lのモリブデン化合物と、1～5 mol/lの硫酸と、6価クロムとして、0.5～2 mol/lのクロム化合物とを含む混合水溶液であり、

前記交番電流電解が陽極電流密度0.01～0.5A/dm²、陰極電流密度0.01～0.5A/dm²、繰返し数10Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01～0.1 msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法、

(5) 前記着色電解液が、6価バナジウムとして、0.5～1.5 mol/lのバナジウム化合物と、5～10 mol/lの硫酸とを含む混合水溶液であり、

前記交番電流電解が、陽極電流密度0.01～0.2A/dm²、陰極電流密度0.01～0.2A/dm²、繰返し数10Hz以下で行われるものであり、

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01～0.1 msで行われるものである特許請求の範囲

特開昭62-158898 (5)

前記パルス電流電解が、1パルスの通電時間が0.01~0.1 msで行われるものである特許請求の範囲第1項に記載の着色ステンレス鋼材の製造方法であること、

また、前記交番電流電解が交番電流電解槽の対極にステンレス鋼材を用いて行われるものである特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の着色ステンレス鋼材の製造方法であることが良い。

以下に本発明の着色ステンレス鋼材の製造方法を詳細に説明する。

ここでいうステンレス鋼材とは、棒材、管材、板材、塊、異形断面材、粉粒体など任意の形状でよいが、以下の説明は代表的に鋼管について行う。

本発明の交番電流電解とパルス電流電解の組合せによる着色ステンレス鋼材の製造方法は、第1図に例示するとともに後に詳しく説明するように交番電流とパルス電流電解を組合わせて印加するものである。

次にかかわらず非通電区間があり、この通電-非通電が2以上繰り返される。

一般的には、パルスは、通電時間と非通電時間との比が1:1が基本であり、本発明の実施例についても1:1で行った。

しかし、本発明のパルス電流電解は、必要な場合は1:1以外の通電時間と非通電時間の比としてもよい。

これに対し、交番電流電解とは、通電時間が例えば秒オーダーで、+、-交互に繰り返される。

1パルスの通電時間 τ は、用いる着色電解液等によっても異なるもので、後に詳述する。

次に、交番電流電解とパルス電流電解の組合せ方は、交番電流電解の途中で少なくとも1回または交番電流電解の後に少なくとも1回パルス電流電解を施す。

このような場合の通電パターンの一例を挙げると、次の①~⑥のようなものがある。

- ① 交番電流→正のパルス電流→交番電流
- ② 交番電流→負のパルス電流→交番電流

交番電流電解は、着色電解液中において、陽極電解により着色、陰極電解により硬膜という原理に基づいて、ステンレス鋼材に対する極性を交互に変えることにより着色・硬膜を同時に行うものである。すなわち、ステンレス鋼材の着色を1液1工程で行うことができるものである。

第1図において、縦軸は電解電流密度、横軸は電解時間を示し、1は陽極電解時間、2は陽極電解電流密度、3は陰極電解時間、4は陰極電解電流密度である。

本発明では陽・陰極電解の電流密度と電解時間を適宜に組み合せ、所定の回数着色電解液中で交番電流電解を行う。

本発明では、さらに交番電流電解とパルス電流電解を組み合わせてステンレス鋼材の着色・硬膜処理を行う。

ここで、パルス電流電解とは、第1図に例示するように、通電時間が例えばミリ秒オーダーで、交番電流電解の通電時間に比して短く、正のパルス電流でも負のパルス電流でもよく、通電の

③ 交番電流→正のパルス電流→負のパルス電流→交番電流

④ 交番電流→負のパルス電流

⑤ 交番電流→正のパルス電流→交番電流→負のパルス電流

⑥ 交番電流→正のパルス電流→負のパルス電流

⑦ 上記①~⑥のうちの1つを複数回繰り返す

⑧ 上記①~⑥の2以上を組み合せる

また、これらの組合せ電解において、電解初期には、正の電流密度および/または通電時間を大とし、電解後期には、負の電流密度および/または通電時間を大とする傾向にするのが良い。

ただし、このような通電パターンにおいては、最後の硬膜処理がなされるように、最後に印加する電流は交番電流の負電流側か負のパルス電流であるのが好ましい。

なお、正および負の電流の強さ、回数、通電時間等は適宜選定すればよい。

このような正・負のパルス電流電解によりステンレス鋼材に着色・硬膜がなされる原理は、必ず

特開昭62-158898 (6)

しも明確ではないが、正のパルス電流を与えるとスピネル結晶の成長を促しステンレス表面に皮膜を形成し、負のパルス電流を与えると成長により柱状構造となったスピネル結晶の封孔作用を果たし皮膜を均一化して膜厚するものと考えられる。

次に、着色電解液としては、複数の価数をとる金属を含むイオンを含有するものを用いる。このようなイオンには、例えば Cr^{6+} 、 MnO_4^- 、

MnO_4^{2-} 、 V^{5+} (MVO_3 (メタバナジウム酸塩)、

$\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (ピロバナジウム酸塩)、

M_3VO_4 (オルトバナジウム酸塩) (Mは1価陽イオン)) 等を含む水溶性イオンを挙げることができる。

このように、本発明では着色電解液の組成および交番電流電解の電解条件およびパルス電流電解の電解条件 (陽極電流密度、陰極電流密度、繰り返し数パルス数等) 等を種々選択することができる。

以下、着色電解液の組成および電解条件等の好

交番電流電解の条件を上記に限定した理由を説明する。

(1) 陽極電流電流密度

陽極電流電流密度が $0.01\text{A}/\text{dm}^2$ 未満では全く着色しない。また、 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では干渉色を有する均一な皮膜が得られないので、陽極電流電流密度は $0.01\sim 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲とする。

(2) 陰極電流電流密度

陰極電流電流密度が $0.03\text{A}/\text{dm}^2$ 未満では皮膜は後述の耐摩耗性試験で容易に剥離する。また、 $5.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では鋼板表面は、全面金属光沢になり着色した鋼板とは言い難いので、陰極電流電流密度は $0.03\sim 5.0\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲とする。

(3) 繰り返し数

電解繰り返し数が 100Hz を超えると着色しないので、 100Hz 以下が適する。

パルス電流電解条件を以下に説明する。

パルス電流電解は、上述の鋼板電流電解の中途

適例について説明する。

ただし、本発明は下記の例示に限定されるものではない。

(1) 6価クロムとして、 $0.5\text{ mol}/\text{L}$ 以上のクロム化合物と $1\text{ mol}/\text{L}$ の硫酸を含む混合溶液中において、陽極電流密度 $0.01\sim 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 、陰極電流密度 $0.03\sim 5.0\text{A}/\text{dm}^2$ 、繰り返し数 100Hz 以下の交番電流電解と、1パルスの通電時間が $0.01\sim 0.1\text{ms}$ であるパルス電流電解を行う。

6価クロムとして用いるクロム酸塩には無水クロム酸、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム等の水溶性化合物を代表的に挙げることができる。

着色電解液の組成を上記に限定した理由を説明する。

6価クロムが $0.5\text{ mol}/\text{L}$ 未満では酸化能力が低く、着色に長時間を要すること、および十分な耐摩耗性をもたせられないからである。また硫酸が $1\text{ mol}/\text{L}$ 未満では着色処理で長時間を要するからである。

か最後の部分に行う。陽極電流密度は $0.01\sim 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ で $0.01\sim 0.1\text{ms}$ のパルス電流を少なくとも10秒から60秒流すことで、着色皮膜を細粒化でき、さらに陰極電流密度として $0.03\sim 5.0\text{A}/\text{dm}^2$ を $0.01\sim 0.1\text{ms}$ のパルス電流を陽極の場合と同様に流すことによって、スピネル型酸化物の奥深くまで封孔を行うことができ、その結果、良好な耐摩耗性と耐食性を合わせ持つ着色ステンレス鋼が得られる。このような範囲をはずれると、着色皮膜は脆く、色調も不均一になる。

色調調製法としては、上記の条件を満たすある特定条件で電解繰り返し数、陽極電流密度、陰極電流密度、電解時間、1パルス通電時間、パルス数、を選択し、交番電流電解とパルス電流電解を適切に組合わせることで任意の干渉色が得られる。

(2) $30\sim 75\text{ wt}\%$ 硫酸水溶液に過マンガン酸塩を MnO_4^- として $0.5\sim 1.5\text{ wt}\%$ 添加して反応させた後、好ましくは温度範囲を $40\sim 100^\circ\text{C}$ とした槽液中でステンレス鋼材に陽極電流密度 0.01

～0.1A/dm²、陰極電流密度0.01～0.1A/dm²、繰り返し波10Hz以下の交番電流電解と、1パルスの通電時間が0.01～0.1msであるパルス電流電解とを行う。この場合には上記(1)のように、着色電解液にクロム酸(6価クロム)を用いないため、公害防止という見地から、廃液処理が容易で、経費がかからないという利点がある。

着色電解液の組成を上記に限定した理由を説明する。

(3) 温度

40℃未満では反応性が乏しくほとんど着色せず、100℃を超えると着色ムラを生じやすく、蒸気が多く生じ過ぎない。したがって、電解液の温度は40～100℃の範囲とするのがよい。

交番電流電解およびパルス電流電解の条件を上記に限定した理由を説明する。

(1) 陽極電流密度

0.01A/dm²未満では着色せず、0.1A/dm²を超えると色ムラのない均一な皮膜が得られないので、陽極電流密度は0.01～0.1A/dm²の範囲とする。

(2) 陰極電流密度

0.01A/dm²未満では皮膜が非常に薄く、0.1A/dm²を超えると着色皮膜が得られないので、陰極電流密度は0.01～0.1A/dm²の範囲とする。

(3) 繰り返し波

10Hzを超えると着色しないので、

(1) 価酸

30重量%未満では十分な着色効果が得られず、75重量%を超えると着色効果は得られるが反応が速すぎるので抑制が困難となる。したがって、価酸の濃度は30～75重量%の範囲とする。

(2) 過マンガン酸塩

価酸溶液に対する過マンガン酸塩の添加量はMnO₄⁻として0.5重量%未満では着色力が弱く、溶液の寿命も短い。また15重量%を超えると着色力が飽和してしまう。したがって、過マンガン酸塩はMnO₄⁻として0.5～15重量%の範囲とする。

なお、過マンガン酸塩としては、カリウム、ナトリウム、リチウム、ルビジウム、銀、マグネシウム等の過マンガン酸塩を用いることができる。

10Hz以下とする。

(4) パルス電流電解

銅板電流電解の途中か最後の部分に行う。

陽極電流密度0.01～0.1A/dm²で、1パルスの通電時間が0.01～0.1msの正のパルス電流を、少なくとも10～60秒流すと、着色皮膜の細粒化の効果があ

る。好ましくは、前述の正のパルス電流電解の後に、あるいは交番電流電解を間に挟んで、さらに陰極電流0.01～0.1A/dm²で、0.01～0.1msの負のパルス電流を10～60秒流すと、柱状酸化物の奥深くまで封孔する効果があり好ましい。

上記範囲外では着色皮膜が暗く色調も不均一になるからである。

以上の条件で銅板電流電解とパルス電流電解を組合わせて行うことによって着色を行うと、プロ

特開昭62-158898 (8)

ンズ、黒褐色、金色等の着色ステンレス鋼が得られる。

(3) a. ステンレス鋼材を1~10wt%の過マンガン酸塩と30~50wt%のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の混合水溶液中で好ましくは40~90℃の温度範囲内で、陽極電流密度0.01~0.5A/dm²、陰極電流密度0.01~0.5A/dm²、繰り返し数10Hz以下で交番電流電解と、1パルスの通電時間が0.01~0.1msであるパルス電流電解とを行う。

b. ステンレス鋼材を1~10wt%の過マンガン酸塩、30~50wt%のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物および1~5wt%の二酸化マンガンの混合水溶液中で、好ましくは40~90℃の温度範囲内で陽極電流密度0.01~0.5A/dm²、陰極電流密度0.01~0.5A/dm²、繰り返し数5Hz以下

30~50wt%

二酸化マンガンの(b) 1~5wt%
水(aおよびb) 残部

このように限定する理由は以下の通りである。

過マンガン酸塩は1wt%未満では酸化力が不足し着色せず、また10wt%を超えても効果があらがらないので、1~10wt%が適当である。

二酸化マンガンの同じ理由で1~5wt%が適当である。

アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物は30wt%未満では酸化促進剤としての働きが弱く、50wt%を超すと色がマダラになりやすくなるので、30~50wt%が適当である。

(2) 浴液温度

処理液の温度は40℃未満だと反応性が低く着色に長時間を要し、90℃を超すと蒸発の問題や、色ムラがあるので

で交番電流電解と、1パルスの通電時間が0.01~0.1msであるパルス電流電解とを行う。

自然浸漬着色の場合には、浸漬液の温度が約90~130℃と高温であるため、色ムラが生じるとともに液の濃度変化が激しく、浴液管理が難しいが、上記a、bの場合では、これらの欠点が改善される。

過マンガン酸塩は、カリウム、ナトリウム塩、カルシウム塩などが好適であり、またアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物は、カリウム、ナトリウム、カルシウムなどの水酸化物が好適である。

(1) 浴液組成

上記着色電解処理液の好適な組成範囲は次の通りである。

過マンガン酸塩(aおよびb)

1~10wt%

アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物(aおよびb)

40~90℃とするのが好ましい。

(3) 電解条件

交番電流電解の条件は、好適には陽極電流密度が、0.01~0.5A/dm²、陰極電流密度が0.01~0.5A/dm²で交互に電解を行わせる。陽極電流密度が0.01A/dm²未満だと着色せず、0.5A/dm²を超えると色ムラのない均一な膜が得られないので、0.01~0.5A/dm²が適当である。

また、陰極電流密度が0.01A/dm²未満だと皮膜がもろく、0.5A/dm²を超すと発色しないので、0.01~0.5A/dm²が適当である。

繰り返し数が(3)aの場合は、10Hzを超えると着色し難いので、10Hz以下とする。(3)bの場合は、5Hzを超えると着色し難いので、5Hz以下とするのがよい。

(4) パルス電流電解

交番電流電解の途中か最後の部分に行

う。

陽極電流密度 $0.01 \sim 0.1 \text{ A/dm}^2$ で、1パルスの通電時間が $0.01 \sim 0.1 \text{ ms}$ の正のパルス電流を、少なくとも $10 \sim 60$ 秒流すと、着色皮膜の細粒化の効果があ

る。
好ましくは、前述の正のパルス電流電解の後に、あるいは交番電流電解を間に挟んで、さらに陰極電流 $0.01 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ で、 $0.01 \sim 0.1 \text{ ms}$ の負のパルス電流を $10 \sim 60$ 秒流すと、柱状酸化物の奥深くまで封孔するの効果が好ましい。

上記範囲外では着色皮膜は脆く、色調も不均一になるからである。

(4) 5価のバナジウムとして $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ の5価のバナジウムと $5 \sim 10 \text{ mol/l}$ の硫酸を含む混合溶液中において、陽極電流密度 $0.01 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ 、陰極電流密度 $0.01 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ 、繰り返し数 10 Hz 以下の交番電流電解と、1パルスの通

明する。

(1) 陽極電流密度

0.01 A/dm^2 未満では着色せず、 0.2 A/dm^2 を超えると色ムラのない均一な皮膜が得られないので、陽極電流密度は $0.01 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ の範囲とする。

(2) 陰極電流密度

0.01 A/dm^2 未満では皮膜が非常にもろく、 0.2 A/dm^2 を超えると着色皮膜が得られないので、陰極電流密度は $0.01 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ の範囲とする。

(3) 繰り返し数

10 Hz を超えると着色しないので、 10 Hz 以下とする。

(4) パルス電流電解

交番電流電解の途中か最後の部分に行う。

陽極電流密度 $0.01 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ で、1パルスの通電時間が $0.01 \sim 0.1 \text{ ms}$ の正のパルス電流を、少なくとも $10 \sim 60$ 秒

電時間が $0.01 \sim 0.1 \text{ ms}$ であるパルス電流電解とを行う。

5価バナジウムとして用いる化合物は、バナジウム酸ナトリウム等の水溶性化合物が代表的に挙げられる。

着色電解液の組成を上記に限定した理由を説明する。

(1) 5価のバナジウム (バナジウム酸化合物)

5価バナジウムとして 0.5 mol/l 未満では、酸化能力が低く、着色に長時間を要することおよび十分な耐摩耗性をもたせられないこととなり、 1.5 mol/l を超えると効果が飽和状態となる。

(2) 硫酸

0.5 mol/l 未満では、着色処理で長時間を要することとなり、 10 mol/l を超えると均一に着色せず、硬膜も十分に行われず、良好な耐摩耗性が得られなくなる。

交番電流電解の条件を上記に限定した理由を説

明すると、着色皮膜の細粒化の効果があ

る。
好ましくは、前述の正のパルス電流電解の後に、あるいは交番電流電解を間に挟んで、さらに陰極電流 $0.01 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ で、 $0.01 \sim 0.1 \text{ ms}$ の負のパルス電流を $10 \sim 60$ 秒流すと、柱状酸化物の奥深くまで封孔する効果が好ましい。

上記範囲外では着色皮膜は脆く、色調も不均一になるからである。

(5) 6価モリブデンとして、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ のモリブデン化合物、6価クロムとして、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ のクロム化合物 (例えばクロム酸) および $1 \sim 5 \text{ mol/l}$ の硫酸を含む混合溶液中において、陽極電流密度 $0.01 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 、陰極電流密度 $0.01 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 、繰り返し数 10 Hz 以下の交番電流電解と、1パルスの通電時間が $0.01 \sim 0.1 \text{ ms}$ であるパルス電流電解を行う。

6価モリブデンとして用いる化合物は MoO_3 、

Na_2MoO_4 等の水溶性化合物が代表的に挙げられる。

着色電解液の組成を上記に限定した理由を説明する。

(1) 6 価のモリブデン (モリブデン酸化合物)

6 価モリブデンとして、0.5 mol/l 未満では、酸化能力が低く、着色に長時間を要することおよび十分な耐摩耗性をもたせられないこととなり、2.0 mol/l を超えると効果が飽和状態となる。

(2) 6 価のクロム化合物 (クロム酸)

6 価クロムとして、0.5 mol/l 未満では、酸化能力が低く、着色に長時間を要することおよび十分な耐摩耗性をもたせられないこととなり、2.0 mol/l を超えると効果が飽和状態となる。

(3) 硫酸

1 mol/l 未満では、着色処理で長時間を要することとなり、5 mol/l を超えると均一に着色せず、膜厚も十分に行われ

陽極電流密度 0.01~0.5 A/dm² で、1 バルスの通電時間が 0.01~0.1 ms の正のバルス電流を、少なくとも 10~50 秒流すと、着色皮膜の細粒化の効果があ

る。
好ましくは、前述の正のバルス電流電解の後に、あるいは交番電流電解を間に挟んで、さらに陰極電流 0.01~0.5 A/dm² で、0.01~0.1 ms の負のバルス電流を 10~50 秒流すと、柱状酸化物の奥深くまで封孔する効果があり好ましい。

上記範囲外では着色皮膜が随く色調も不均一になるからである。

以上に説明した交番電流電解とバルス電流電解によるステンレス鋼材の着色においては、ステンレス鋼材に対する対極 9 として、通常、安定な金属 (例えば G、Pt、Pb、Ti、Pb-Sn 合金等) が用いられる。

しかるに、交番電流電解とバルス電流電解法の

す、良好な耐摩耗性が得られないこととなる。

交番電流電解およびバルス電流電解の条件を上記に限定した理由を説明する。

(1) 陽極電流密度

0.01 A/dm² 未満では着色せず、0.5 A/dm² を超えると色ムラのない均一な皮膜が得られないので、陽極電流密度は 0.01~0.5 A/dm² の範囲とする。

(2) 陰極電流密度

0.01 A/dm² 未満では皮膜が非常に薄く、0.5 A/dm² を超えると着色皮膜が得られないので、陰極電流密度は 0.01~0.5 A/dm² の範囲とする。

(3) 繰り返し数

10 Hz を超えると着色しないので、10 Hz 以下とする。

(4) バルス電流電解

交番電流電解の途中か最後の部分に行う。

場合、対極 9 においても被着色材と同様に陽極電解と陰極電解が繰り返され、さらにバルス電流電解が行われるという特徴を有するので、同一材料を対極として用いた場合、対極での交番電流電解を有効に利用でき、生産の効率向上を図ることが可能となる。

そこで、電解槽の対極 9 にステンレス鋼材を用いることが良い。即ち、この対極として用いたステンレス鋼もまた被着色材と同様の着色ステンレスとなり、かつ、得られた 2 枚の着色ステンレス鋼板は色調、耐摩耗性等の性状に差が生じない。

なお、当然のことながらステンレス対極を用いる場合については、着色ステンレス極に対して対極となるステンレスの電解時期をずらして行う。

この方法は、バッチ式にも連続式に適用できる。バッチ式では 2 枚の組合せを 1 セットとし、これを 1 セット以上セットとして着色処理することができる。連続式では、2 枚以上のステンレス鋼材を対向して流すことによりこれらを同時に着

特開昭62-158898 (11)

色処理することができる。

本発明の着色ステンレス鋼材の製造において以下のような前処理を行うことも良い。

着色ステンレス鋼材の製造における前処理として、一般的には油脂類や接着剤を除去するためアルカリによる脱脂および酸洗が主として浸漬法により行われている。

これらは汚れの除去を主目的にしたもので、表面皮膜の均一性を目的としたものではない。

そこで表面皮膜を均一にすることと実工程の簡便さということを念頭に置き、電解酸洗処理を行うという基本的認識を基に、電気化学的に検討を重ねた結果、硝酸をベースにした溶液中で、まずカソード処理を行い、続いてアノード処理を行うという連続的な前処理を行い、適切な電流密度をとる金属を含むイオンを含有する着色電解液中で引き続き交番電流電解およびパルス電流電解を組合せて着色処理を行えば均一な色調の色ムラの少ない化学着色ステンレス鋼板が得られる。

次に電解酸洗の処理溶液および処理条件について

(2) 電解酸洗のカソード処理条件

カソード処理条件は、十分な水素ガス気泡でステンレス鋼表面を洗浄するためには、 0.5A/dm^2 は最低必要で、 2.0A/dm^2 を超えると分極が大きくなり、一部フェライト系では水素脆化割れが懸念されるので $0.5\text{A/dm}^2 \sim 2.0\text{A/dm}^2$ の範囲が好適である。

(3) 電解酸洗のアノード処理

アノード処理条件は、カソード処理により精浄化した表面に均質な不働態皮膜を形成させるために行うものである。このためには、 0.1A/dm^2 以下の低電流密度で行うことが肝要で、これを超えると主として粒界からCr, Feが溶出するので表面の荒れが随分、均質性が損われるので 0.1A/dm^2 以下が好適である。

従来の処理法は、浸漬によるものが主体であることから、金属-溶液界面で起る反応速度を制御することは難しいが、本発明にかかる電解酸洗

で説明する。なお、以下の説明において、%は全てwt%を意味する。

(1) 電解酸洗溶液

溶液としては10～30%硝酸+0.5～5%りん酸を含むものを用いるのがよい。硝酸を10～30%としたのは、10%未満では酸化力不足で良好な表面不働態皮膜を形成し得ず、また、30%を超えると効果が飽和するためである。

りん酸を加えると、カソード処理において水素ガスの発生が過大とならず、アノード処理での表面皮膜が均一になる。このためには、0.5%以上必要であり、5%を超えては効果がなくなるので上限を5%とするのが好ましい。

また液温は70℃を超えると鋼板の肌荒れが過大となるため70℃以下とする。下限は20℃程度が好ましい。

処理によれば条件の制御は電流密度と時間という因子で行うことができ、長尺物やコイルの化学着色前処理に適した方法でどのようなステンレス鋼の化学組成や表面仕上りにも対処できるものである。

<実施例>

本発明に係る着色ステンレス鋼板の製造方法を実施例につき具体的に説明する。

<本発明法>

SUS 304 BA (光輝焼鈍処理) 板 (大きさ100×100mm) を種々の組成の着色電解液に浸漬し、電解条件を種々変更して交番電流電解およびパルス電流電解を計20分行いステンレス板に着色を行った。

<比較法>

本発明において一部の条件を欠く方法でステンレス板に着色を行った。

第1表～第6表に、本発明の範囲からはずれる条件にはアンダーラインを付して示した。

<従来法>

交流電流電解およびパルス電流電解法によらず、従来の自然侵蝕を用いた2液・2工程からなる方法により同様のステンレス板に着色を行った。

これらについて色調、耐摩耗性および耐食性評価を行った。

(1) 耐摩耗性試験

試料鋼板を、荷重500gの条件で耐摩耗試験機を用いて、着色皮膜表面を酸化クロム研磨紙で擦ることにより耐摩耗性試験を行った。耐摩耗性の評価は、着色皮膜が完全に除去されるまでの酸化クロム研磨紙による摩耗回数で行い、この回数が多くなる程耐摩耗性が優れていると判定した。

(2) 耐食性試験

耐食性の評価は、外装として屋外で用いる場合、塩害による点錆の効果をみるため、孔食電位測定(JIS 6-0577 1981の規定による)を行い、孔食電位値が大なる程、耐食性良好とした。

いる。

第1表～第6表に示す着色電解液を用い、評価結果を第1表～第6表に示した。

第1表に示す結果から、従来法および比較法での摩耗回数は、高々300回程度であるのに比べて、本発明法の場合、その摩耗回数は、600～720回という約2.5倍の値であった。

耐食性は、従来法および比較法に比べて、本発明法の場合孔食電位が+0.85V, SCEと高く、良好であった。

第2表に示す結果から、比較法での摩耗回数は、300回程度であるのに比べて、本発明法では、500～650回という約2倍以上の値である。しかも耐食性も孔食電位が+0.85～+0.8V, SCEと高く、良好であった。

第3表～第6表に示す結果からも同様に本発明の製造方法による着色ステンレス鋼板は耐摩耗性、耐食性に優れていることがわかる。特に、着色電解液に8価モリブデンを含むもの(第5表)および5価バナジウムを含むもの(第6表)を用いる製造方法は耐摩耗性、耐食性が非常に優れている。

第 1 表

着色電解液		交番電流電解条件			パルス電流電解条件			摩擦耗性試験		耐食性試験		色調
		陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	くり返し数 (Hz)	陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	パルス時間 (ms×sec)	摩擦回数 (回)	耐摩耗性	孔食電位 (V, SCE)	耐食性	
夜酸 500g/L + 無水クロム酸 250g/L	本 発 明 法	0.15	0.08	40	0.15	0.08	0.1ms×10秒	720	優	+0.88	優	青
		2.5	4.2	1	1.5	1.5	0.05ms×80秒	700	優	+0.01	優	金
		0.03	0.50	0.1	0.03	0.5	0.03ms×40秒	690	優	+0.82	優	紫
	比 較 法	0.50	1.2	<u>450</u>	0.50	1.2	0.06ms×70sec	220	劣	+0.25	劣	緑茶
		0.12	<u>0.02</u>	30	0.12	<u>0.02</u>	0.07ms×50sec	120	劣	+0.23	劣	金
		<u>4.3</u>	0.80	80	<u>4.3</u>	0.80	0.02ms×25sec	170	劣	-0.21	劣	緑 (色ムラ有)
夜酸 500g/L + 無水クロム酸 250g/L + 硫酸 400g/L	従 来 法	槽液組成		着色条件		槽液組成	膜成条件(陰極電解)	摩擦回数 (回)	耐摩耗性	孔食電位 (V, SCE)	耐食性	色調
		無水クロム酸 250g/L		自然浸漬(11分)		無水クロム酸 250g/L	4.8A/dm ² ×7分	240	普通	+0.47	普通	青
		+ 硫酸 400g/L		自然浸漬(17分)		+ 硫酸 2.5g/L	4.8A/dm ² ×7分	280	普通	+0.41	普通	金
				0.1 A/d m ² ×5分(陽極電解)			4.8A/dm ² ×7分	700	普通	+0.48	普通	青
				0.1 A/d m ² ×7分(陰極電解)			4.8A/dm ² ×7分	320	普通	+0.38	普通	紫

アンダーラインは本発明の範囲からはずれるものを示す。

実施例(II)

第 2 表

着色電解液		交番電流電解条件			パルス電流電解条件			摩擦試験		耐食性試験		色調
		陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	くり返し (Hz)	陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	パルス時間 (ms×sec)	摩擦回数 (回)	耐摩耗性	孔食電位 (V, SCE)	耐食性	
40% H ₂ SO ₄ 水溶液 + KNO ₃ 2wt%	本 発 明 法	0.02	0.01	0.05	0.02	0.01	0.1ms×10秒	600	優	+0.78	優	ブロンズ
		0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05ms×20秒	580	優	+0.65	優	茶
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04ms×30秒	650	優	+0.80	優	黒褐色
	比 較 法	0.02	0.01	0.05	—	—	—	300	普通	+0.45	普通	ブロンズ
		0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	<u>0.5 ms×10秒</u>	320	普通	+0.40	普通	茶
		0.1	0.1	0.1	<u>5.0</u>	0.5	0.1 ms×10秒	160	劣	+0.20	劣	黒褐色

アンダーラインは本発明の範囲からはずれるものを示す。

実施例 (iii)

第 3 表

着色電解液		交番電流電解条件			パルス電流電解条件			摩耗試験		耐食性試験		色調
		陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	くり返し (Hz)	陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	パルス時間 (ms × sec)	摩耗回数 (回)	対摩耗性	孔食電位 (V.SCE)	耐食性	
40% NaOH + KMnO ₄ 5% 60℃	本発明法	0.02	0.02	0.05	0.02	1	0.01ms × 30秒	600	優	+0.80	優	ブロンズ
		0.08	0.08	0.1	0.08	0.1	0.05ms × 20秒	500	優	+0.70	優	濃いブロンズ
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.08ms × 30秒	510	優	+0.69	優	茶
	比較法	0.02	0.02	0.05	—	—	—	300	普通	+0.38	普通	ブロンズ
		0.08	0.08	0.1	0.08	0.08	<u>1 ms × 10秒</u>	250	普通	+0.25	普通	濃いブロンズ
		0.1	0.1	0.1	0.1	<u>0.01</u>	0.1ms × 30秒	280	普通	+0.30	普通	茶

アンダーラインは本発明の範囲からはずれるものを示す。

実施例 (iv)

第 4 表

着色電解液		交番電流電解条件			パルス電流電解条件			摩耗試験		耐食性試験		色調
		陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	くり返し (Hz)	陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	パルス時間 (ms × sec)	摩耗回数 (回)	対摩耗性	孔食電位 (V.SCE)	耐食性	
40% NaOH + KMnO ₄ 3% + MnO ₂ 5% 60℃	本発明法	0.01	0.02	0.05	0.02	0.02	0.1ms × 30秒	600	優	+0.75	優	茶
		0.08	0.08	0.1	0.08	0.08	0.01ms × 40秒	580	優	+0.80	優	濃いブロンズ
		0.02	0.02	0.05	0.02	0.1	0.03ms × 20秒	550	優	+0.77	優	ブロンズ
	比較法	0.01	0.02	0.05	—	—	—	240	普通	+0.40	普通	茶
		0.08	0.08	0.1	0.08	0.08	0.2ms × 10秒	250	普通	+0.45	普通	濃いブロンズ
		0.02	0.02	0.05	0.02	0.01	0.5ms × 20秒	240	普通	+0.38	普通	ブロンズ

実施例(v)

第 5 表

着色電解液		交番電流電解条件			パルス電流電解条件			摩耗試験		耐食性試験		色調
		陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	くり返し (Hz)	陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	パルス時間 (ms × sec)	摩耗回数 (回)	対摩耗性	孔食電位 (V.SCE)	耐食性	
Na_2VO_4 1mol/L + H_2SO_4 3mol/L + CrO_3 0.8mol/L 60℃	本 明 法	0.07	0.1	0.04	0.07	0.1	0.1ms × 30秒	800	非常に低	+0.90	非常に低	ブロンズ
		0.12	0.12	0.1	0.12	0.5	0.01ms × 40秒	780	非常に低	+0.85	非常に低	金
		0.21	0.21	2.0	0.21	0.5	0.03ms × 20秒	750	非常に低	+0.85	非常に低	鍍金
	比 較 法	0.07	0.1	0.04	—	—	—	870	低	-0.70	低	ブロンズ
		0.12	0.12	0.1	0.12	0.12	0.8 ms × 20秒	840	低	+0.85	低	金
		0.21	0.21	2.0	0.21	0.01	0.5 ms × 20秒	810	低	+0.7	低	鍍金

実施例(vi)

第 6 表

着色電解液		交番電流電解条件			パルス電流電解条件			摩耗試験		耐食性試験		色調
		陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	くり返し (Hz)	陽極電解 (A/dm ²)	陰極電解 (A/dm ²)	パルス時間 (ms × sec)	摩耗回数 (回)	対摩耗性	孔食電位 (V.SCE)	耐食性	
Na_2VO_4 1.0mol/L + H_2SO_4 7mol/L 60℃	本 明 法	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.1ms × 30秒	700	低	+0.85	低	金
		0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.01ms × 40秒	750	低	+0.70	低	ブロンズ
		0.2	0.2	1.0	0.2	0.2	0.03ms × 20秒	600	低	+0.80	低	鍍黒
	比 較 法	0.02	0.03	0.05	—	—	—	300	普通	+0.35	普通	金
		0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.9 ms × 30秒	250	普通	+0.30	普通	ブロンズ
		0.2	0.2	1.0	0.2	0.01	0.5 ms × 20秒	240	普通	+0.25	普通	鍍黒

<発明の効果>

本発明の交流電流電解とパルス電流電解による着色ステンレス鋼材の製造方法は、ステンレス鋼材を6価クロム、過マンガン酸塩、6価モリブデン、5価バナジウム等の複数の価数をとる金属を含むイオンを含有する着色電解液を用いて、1液・1工程で耐摩耗性及び耐食性に優れた着色ステンレス鋼材を製造するものであり、連続的に着色ステンレス鋼材を生産する方法に適用できる。

本発明の方法により製造された着色ステンレス鋼材は多様な色調を持ち、耐摩耗性及び耐食性において従来のものに比べて著しく向上している。

なお対極にステンレス鋼材を用いれば、一度に2個以上着色でき、2倍以上の作業効率が得られ、また同じ電気量で2倍の着色材を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の交流電流電解とパルス電流電解による着色ステンレス鋼材の製造方法の電解条件を示すもので、交流電流電解とパルス電流電解

を模式的に示したグラフである。

たて軸は、電解電流密度、横軸は、電解時間である。

符号の説明

- 1—陽極電解時間、2—陽極電解電流密度、
- 3—陰極電解時間、4—陰極電解電流密度、
- 5—正のパルス電流、6—負のパルス電流、
- 7—1パルスの通電時間

特許出願人 川崎製鉄株式会社
代理人 弁理士 藤 辺 望 登
同 弁理士 石 井 陽



FIG. 1

